

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—33133

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 29 J 5/00

識別記号

庁内整理番号

7803—2B

④ 公開 昭和59年(1984)2月22日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ エステル化木材の製造方法

丸亀市津森町738の2

① 特 願 昭57—142710

⑯ 発 明 者 原正憲

丸亀市郡家町2083—5

② 出 願 昭57(1982)8月19日

⑯ 発 明 者 村上幸一

丸亀市塩屋町3丁目8番6号

⑰ 発 明 者 上田実

① 出 願 人 大倉工業株式会社

丸亀市中津町1515番地

香川県綾歌郡飯山町東坂元1605

の10

⑰ 発 明 者 松田鏖明

⑱ 代 理 人 弁理士 小川一美

明 細 書

1. 発明の名称

エステル化木材の製造方法

2. 特許請求の範囲

反応温度80℃以上で、反応系内に溶媒を使用することなく、乾燥木材小片に多塩基酸無水物を反応させ、木材組織中に存在する水酸基をエステル化することによりカルボキシル基を導入することを特徴とするエステル化木材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は反応温度80℃以上で、反応系内に溶媒を使用することなく、木材小片に多塩基酸無水物を反応させ、木材組織中に含まれているセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの化学成分中の水酸基をエステル化することによりカルボキシル基を導入することを特徴とするエステル化木材の製造方法に関するものである。

石油や石炭などの石炭資源は現在工業用原料として多量に用いられているが、それらは埋蔵量

に限界があり先行きが心配されている。一方、木材は再生可能な資源であり、従来より色々な分野に利用されている。しかしながら、小径木、間伐材などの有効な利用法は進んでおらず、また、木材工業に於て排出されるおが屑についても、有効な利用法は殆んどないのが現状である。このような状況から考えて木材小片の有効利用をはかるために木材を化学処理して、木材にそれが本来有していない新しい特性を与え、もって新しい活用分野を見出すということは極めて有意義なものと云わなければならない。これまで、木材の化学処理の実用化は未発達といえるが、その原因として考えられる点は木材の化学反応性が非常に小さいこと、ならびに化学処理費用が非常に高くつくことであつた。

例えば、これまで知られている木材のエステル化物として、木材組織中に存在している水酸基にアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、カプロイル基、ラウロイル基、ステアロイル基などを導入した一般脂肪酸エステル化木材があ

(1)

(2)

るが、木材の分子鎖の側鎖が反応性のないアルキル基でふさがれているため、架橋結合あるいはその他の架橋剤と架橋反応は考えられず、発展性のないものであつた。また、これらのエステル化物の代表的なものとしてアセチル化木材があるが実用化には至っていない。一般的に、木材のアセチル化処理としては、エステル化反応が十分に進まないため、木材を化学反応に際して活性化状態になるよう前処理しておく必要があつた。それらの処理剤としてはカセイソーダ水溶液、ジメチルアミン、硫酸アンモニウム、氷酢酸などが使用されていた。次に、前処理した木材小片に無水酢酸、トリクロロ酢酸を付加させる酢化反応では木材組織に対して膨潤作用を有する溶媒の存在下で反応が行なわれていた。このような溶媒としてはジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ピリジン、塩化メチレン、クロロホルムなどが使用されていた。また、木材小片はかさ比重が非常に小さいため、一定重量に対する体積が大きくなり、反応を均一に

(3)

ルエチルケトン、ジオキサンなどが同時に反応系内に使用されるのが一般的であるが、110℃以上の高温反応で行なう場合にはキシレン、またはシクロヘキサノンなどの高価な溶媒を使用しなくてはならない欠点を有していた。

一方、木材は上記したセルロースとは成分的、構造的に非常に異なっている。即ち、木材は主として、約60〜70%の結晶化度をもつ結晶性の高いセルロース、三次元網状構造をもつ超巨大高分子のリグニン、非晶性物質のヘミセルロースから形成されており、木材細胞壁中でのそれらの存在状態は立体的なスポンジ状になつたリグニン集合体の網目の間をかいぐつて、セルロースがファイブシル状の束の形で通り、それらの間隙をヘミセルロースが充填されている。従つて、セルロースに於て行なわれる化学反応も木材に於ては極めて反応しがたいものであると考えられていた。

本発明者等は上述のような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、反応温度60℃以

(5)

行なわしめるために無水酢酸またはトリクロロ酢酸と、上記した溶媒の量を大量に必要とする欠点を有していた。反応後に於ても、戸過、遠心分離などの方法により、アセチル化木材を溶媒から分離する必要があるが、木材のアセチル化処理費用が非常に高価になるだけでなく、溶媒の取扱いに於ても、安全面に十分注意しなくてはならない欠点を有していた。

一方、木材小片に多塩基酸無水物を反応させ、木材中にカルボキシル基を導入したエステル化木材はこれまで知られていないが、木綿セルロースなどのセルロースにカルボキシル基を導入した半エステル化物は公知である。しかしながら、セルロースと多塩基酸無水物とのエステル化反応に於ても反応が進み難いため、セルロースに対して膨潤作用を有する溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどを反応系内に使用して、セルロースを膨潤させた状態で反応を進める必要があつた。また、その他の溶媒、例えばベンゼン、アセトン、メチ

(4)

上で、反応系内に溶媒を使用することなく、木材小片に多塩基酸無水物を反応させると、驚くべきことに、エステル化反応が円滑に進み、木材に多塩基酸無水物が容易に付加して種々のエステル化度のエステル化木材を得ることを見出し、本発明に至つたのである。即ち本発明は一般に室温で固体状の多塩基酸無水物を木材小片に添加して、60℃以上の反応温度で加熱攪拌すると温度が60℃から多塩基酸無水物の融点以下の範囲の場合には、更に驚くべきことに、木材小片と多塩基酸無水物が固相状態で加熱攪拌されているにもかかわらず、木材中の水酸基が多塩基酸無水物と開環エステル化反応を起し、側鎖に活性なカルボキシル基が導入されることを見出した。また、多塩基酸無水物の融点以上の温度で反応した場合には、多塩基酸無水物が溶解し、液体となり、木材小片を多塩基酸無水物で湿らした状態で反応が進み、エステル化度が高い高付加率のエステル化木材を得ることを見出した。

(6)

本発明に用いられる木材小片の種類としては、木材チップ、木材繊維、微細化した木粉などがあり、原木、樹種には特に制限はなく、例えば、赤マツ、スギ、ヒノキ、カバ、ラワンなどが使用される。

また、木材小片は使用薬品との関係上、木材含水率5%以下になるよう乾燥処理されていることが好ましい。

本発明に用いられる多塩基酸無水物とは多価カルボン酸無水物であり、具体的には無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水テトラブロムフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水3,6-ジクロルフタル酸、無水4,5-ジクロルフタル酸、無水イタコン酸、無水ヘント酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などが挙げられる。特に工業的に有利で低廉な無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸が好ましい。木材小片に対するこれらの使用量は、製造しようとするエステル化木材のエステル化度、多塩基酸無

(7)

片100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が好適である。

次に本発明の製造方法を手順を追って説明する。先ず、木材小片は真空乾燥器や熱風乾燥器などにより乾燥して水分を木材含水率5%以下に除去しておくのがよい。木材中の水分が多く残存すると、この水分が無水酸基と反応して、多価カルボン酸を副生するので好ましくない。次に、木材小片に多塩基酸無水物を添加し、更に触媒を添加するか、あるいは添加しないで、この反応系を反応温度60℃以上で加熱撹拌する。反応は加熱撹拌中に徐々に進行するが、反応温度60℃以下の場合には木材小片に対する多塩基酸無水物の付加率が著しく小さいか、または、付加することが全くないために好ましくない。反応温度60℃以上で炭酸ナトリウムなどの触媒を添加した反応系においては木材小片に対する付加率が100%以上にもなる高付加率のエステル化木材が得られる。また、反応温度を高くすると木材小片の分子鎖にカルボキシル

(9)

水物の種類などによつて異なるが一般に、木材小片100重量部に対して多塩基酸無水物を10~2000重量部、好ましくは20~400重量部である。更に好ましくは、木材小片に付加するに必要な多塩基酸無水物の量だけ反応系内に使用してその多塩基酸無水物の大部分を木材小片に付加させることがよい。

本発明のエステル化反応は無触媒下でも十分に進行するが、エステル化反応を促進するために、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩・酸化物・水酸化物・酢酸塩、または、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミンなどのアミン系化合物、その他ピリジン、ジメチルアニリン、塩化亜鉛などの触媒を用いてもよい。特に炭酸ナトリウムなどの触媒を本発明のエステル化反応に使用すると、非常にエステル化度の高いエステル化木材が製造されるだけでなく、反応中、反応系内に生成されたエステル化木材の熱分解を抑制する効果が認められるという有利な点がある。これらの触媒の使用量は木材小

(8)

基が導入されると同時に分子間にジエステル架橋が生成されることがあるが、その量は反応温度が高くなるに従つて増加する。また、木材の熱分解温度は約210℃であるが、エステル化木材の場合には熱分解温度が約180℃と若干低下し、従つて約180℃以上で反応を行なう場合には反応系内のエステル化木材が熱分解を起し、重量減少を伴うので、本発明の反応温度は60~180℃の温度範囲内が好適である。反応時間は通常10分~10時間、好ましくは30分~7時間である。エステル化度は反応温度、反応時間をコントロールすることにより調整され得る。

木材小片に対する多塩基酸無水物の付加率は反応後、木材小片を洗浄・乾燥して、精製した木材小片について反応前後の重量増加率から求められるが、ケン化価の測定によつて求めたアシル基の木材小片重量を基準とした付加率から求めてもよい。得られたエステル化木材を赤外線吸収スペクトルで分析すると、エステル化木

材中にカルボキシル基の吸収が明白に認められる。本発明の製造方法により得られるエステル化木材に於ては木材組織中に含まれているセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの化学成分中の水酸基をエステル化することにより活性なカルボキシル基が導入されている。従つて、その用途は広範囲に広がるものである。また、本発明のエステル化反応は、溶媒を使用しないために、製造工程が非常に簡略化でき、反応後エステル化木材を溶媒から分離する必要もなく、販路にカルボキシル基が導入されたエステル化木材を製造することができるものである。次に実施例により更に具体的に説明するが本発明はこれに制限されるものではない。

#### 実施例 1

2.4 ~ 8.0 メツシュに分級した乾燥木粉（赤松材）2.01g、無水コハク酸3.0gを100cc三つ口セパラブルフラスコに添加して、100℃で3時間攪拌下に反応せしめた。反応は終始粒子状の無水コハク酸が木粉中に分散された状

(11)

ルフラスコに添加して、180℃で3時間攪拌下に反応せしめた。反応は終始溶解してできた無水マレイン酸の液体中に木粉が浸漬された状態で加熱攪拌されて進行した。反応後、反応物を取り出し、アセトンで十分に洗浄した後、次に水で洗浄した。その後、熱風乾燥して本発明のエステル化木粉4.28gを得た。

#### 実施例 4

1.3 ~ 1.00 メツシュに分級した乾燥木粉（ラワン材）1.105g、無水マレイン酸12.31g、炭酸ナトリウム0.87gを100.00cc三つ口セパラブルフラスコに添加して、100℃で6時間攪拌下に反応せしめた。反応は終始溶解してできた無水マレイン酸の液体が木粉を湿らした状態で加熱攪拌されて進行した。反応後、反応物を取り出し、アセトンで十分に洗浄した後、次に水で洗浄した。その後、熱風乾燥して本発明のエステル化木粉4.595gを得た。

#### 実施例 5

2.4 ~ 8.0 メツシュに分級した乾燥木粉（赤

(12)

松材）15.00g、無水コハク酸1.5g、炭酸ナトリウム0.318gを50.00cc三つ口セパラブルフラスコに添加して、115℃で6時間攪拌下に反応せしめた。反応は終始粒子状の無水コハク酸および粒子状の炭酸ナトリウムが木粉中に分散された状態で加熱攪拌されて進行した。反応後、反応物を取り出し、アセトンで十分に洗浄した後、次に水で洗浄した。その後、熱風乾燥して本発明のエステル化木粉2.265gを得た。

#### 実施例 2

2.4 ~ 8.0 メツシュに分級した乾燥木粉（赤松材）15.00g、無水コハク酸1.5g、炭酸ナトリウム0.318gを50.00cc三つ口セパラブルフラスコに添加して、115℃で6時間攪拌下に反応せしめた。反応は終始粒子状の無水コハク酸および粒子状の炭酸ナトリウムが木粉中に分散された状態で加熱攪拌されて進行した。反応後、反応物を取り出し、アセトンで十分に洗浄した後、次に水で洗浄した。その後、熱風乾燥して本発明のエステル化木粉2.265gを得た。

#### 実施例 3

2.4 ~ 8.0 メツシュに分級した乾燥木粉（赤松材）2.03g、無水マレイン酸3.0g、炭酸ナトリウム0.20gを100.00cc三つ口セパラブ

(13)

ル材）15.00g、無水フタル酸22.50g、炭酸ナトリウム0.318gを50.00cc三つ口セパラブルフラスコに添加して、160℃で6時間攪拌下に反応せしめた。反応は終始溶解してできた無水フタル酸の液体が木粉を湿らした状態で加熱攪拌されて進行した。反応後、反応物を取り出し、アセトンで十分に洗浄した後、次に水で洗浄した。その後、熱風乾燥して本発明のエステル化木粉18.45gを得た。

#### 実施例 6

2.4 ~ 8.0 メツシュに分級した乾燥木粉（赤松材）80.12g、無水コハク酸4.0g、炭酸ナトリウム1.70gを200.00cc三つ口セパラブルフラスコに添加して、140℃で6時間攪拌下に反応せしめた。反応は終始溶解してできた無水コハク酸の液体が木粉を湿らした状態で加熱攪拌されて進行した。反応後、反応物を取り出しアセトンで十分に洗浄した後、次に水で洗浄した。その後、熱風乾燥して本発明のエステル化木粉125.78gを得た。

(14)

実施例1～6で得られた本発明のエステル化木粉に於て、木粉に付加された多塩基酸無水物の木粉重量を基準とした付加率、および、ケン化価の測定によつて求めたアシル基の木粉重量を基準とした付加率を測定した結果を第1表に記載した。第1表から明らかなように、多塩基酸無水物の付加率とアシル基の付加率とはよく一致しており、木粉に導入されたカルボキシル基量が分かる。しかし、実施例3に於ては多塩基酸無水物の付加率とアシル基の付加率が異なっているが、これは180℃という高温下で反応したために、無水マレイン酸の二重結合に起因する副反応によつて生じた高分子量のものも付加しているためであると考えられる。また一方、実施例1～6で得られた本発明のエステル化木粉を赤外線吸収スペクトルで測定した結果、いずれの試料もカルボキシル基の吸収が明白に認められた。

第1表

|             |   |  | 木粉に付加された多塩基酸無水物の木粉重量を基準とした付加率 | ケン化価の測定によつて求めたアシル基の木粉重量を基準とした付加率 |
|-------------|---|--|-------------------------------|----------------------------------|
|             |   |  |                               |                                  |
| 実<br>施<br>例 | 1 |  | 24.9%                         | 25.5%                            |
|             | 2 |  | 51.0%                         | 50.0%                            |
|             | 3 |  | 110.8%                        | 59.0%                            |
|             | 4 |  | 11.9%                         | 12.6%                            |
|             | 5 |  | 23.0%                         | 25.2%                            |
|             | 6 |  | 57.0%                         | 58.2%                            |

特許出願人 大倉工業株式会社

代理人 小川一美



00

00

手続補正書（自発補正）

昭和57年9月16日

特許庁長官 若杉和夫殿

1 事件の表示 特願昭57-142710号

2 発明の名称 エステル化木材の製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 香川県丸亀市中津町1515番地

名 称 大倉工業株式会社

4 代理人

住 所 東京都杉並区和田一丁目32番14号

氏 名 (5994)弁理士 小川一美



5 補正の対象 明細書

6 補正の内容

- (1) 明細書1頁下から2行「石資源」を「化石資源」と補正する。
- (2) 明細書2頁最下行「一般脂肪酸」の「酸」を「価」と補正する。

手続補正書（自発補正）

昭和57年9月20日

特許庁長官 若杉和夫殿

1 事件の表示 特願昭57-142710号

2 発明の名称 エステル化木材の製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 香川県丸亀市中津町1515番地

名 称 大倉工業株式会社

4 代理人

住 所 東京都杉並区和田一丁目32番14号

氏 名 (5994)弁理士 小川一美



5 補正の対象 明細書

6 補正の内容

- (1) 明細書1頁3行「木材小片」の前に「乾燥」を挿入する。

手続補正書 (自発補正)

昭和57年9月30日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示 特願昭57-42710号
2. 発明の名称 エステル化木材の製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 香川県丸亀市中津町ノ5ノ5番地

名 称 大倉工業株式会社

4. 代理人

住 所 東京都杉並区和田一丁目32番ノ4号

氏 名 (5994)弁理士 小川 一 美

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

- (1) 明細書6頁ノ〜2行及び9頁9行「木材小片」の前に「乾燥」を挿入する。

手続補正書 (自発補正)

昭和57年10月19日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示 特願昭57-42710号
2. 発明の名称 エステル化木材の製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 香川県丸亀市中津町ノ5ノ5番地

名 称 大倉工業株式会社

4. 代理人

住 所 東京都杉並区和田一丁目32番ノ4号

氏 名 (5994)弁理士 小川 一 美

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

- (1) 明細書6頁7〜8行の「木材小片」の前に「乾燥」を挿入する。

**MANUFACTURE OF ESTERIFIED WOOD**

Patenttinumero: JP59033133  
Julkaisupäivä: 1984-02-22  
Keksijä(t): UEDA MINORU; others: 03  
Hakija(t): OKURA KOGYO KK  
Pyydetty patentti: ☐ JP59033133  
Hakemusnumero: JP19820142710 19820819  
Prioriteettinumero(t):  
IPC-luokitus B29J5/00  
EC-luokitus  
Vastineet: JP1693724C, JP3037490B

**Tiivistelmä**

**PURPOSE:** To obtain an esterified wood into which carboxyl groups are introduced at low cost by a simplified method in which an anhydrous polybasic acid is reacted with dried wood small chips for esterification without the use of a solvent in the reaction system at temperature higher than a specific temperature.

**CONSTITUTION:** Small wood chips are dried in a vacuum dryer, etc., to a moisture content of 5% or less. An anhydrous polybasic acid, e.g., succinic anhydride, etc., is added to the small wood chips and heated with stirring at temperatures higher than a reaction temperature of 60 deg.C in such a way as to cause hydroxyl groups in such chemical components as cellulose, hemicellulose, lignin, etc., contained in the tissue of the wood chips to react with the anhydrous polybasic acid for a ring-opening and estrification reaction. An objective esterified wood whose side chains are introduced with active carboxyl groups can thus be obtained.

Tiedot otettu esp@cenetin tietokannasta - I2